

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 D 401-04

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 D 215-54

DEUTSCHES



PATENTAMT



⑩

Offenlegungsschrift 23 63 459

⑪

Aktenzeichen: P 23 63 459.5

⑫

Anmeldetag: 20. 12. 73

⑬

Offenlegungstag: 26. 6. 75

⑭

Unionspriorität:

⑮ ⑯ ⑰

⑱

Bezeichnung:

Neue fluoreszierende Chinolinverbindungen

⑲

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑳

Erfinder:

Grychtol, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6702 Bad Dürkheim

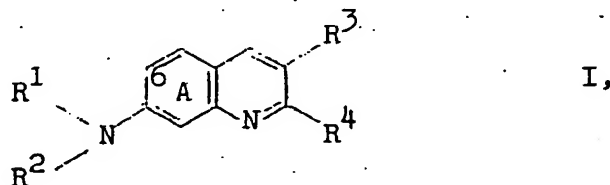
DT 23 63 459 A1

DT 23 63 459 A1

ORIGINAL INSPECTED

Neue fluoreszierende Chinolinverbindungen

Die Erfindung betrifft Chinolinverbindungen der Formel I



in der

R^1 und R^2 für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, Alkoxy mit ein bis vier C-Atomen oder eine Carbonestergruppe mit ein bis vier C-Atomen substituiertes Alkyl mit ein bis sechs C-Atomen oder Benzyl, wobei R^1 mit R^2 oder mit der Position 6 des aromatischen Ringes A zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring, gegebenenfalls unter Einschluß eines Heteroatoms, verbunden sein kann,

R^3 für eine Cyan-, Carbonester- oder Carbonamidgruppe oder einen stickstoffhaltigen, gegebenenfalls am Stickstoff quaternisierten, heterocyclischen Rest,

R^4 für Hydroxy oder Amino stehen und wobei sowohl der aromatische Ring A als auch der für R^3 mögliche heterocyclische Rest als weitere Substituenten Chlor, Brom, Hydroxy, Cyan, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aryloxy-, Arylthiogruppen mit je ein bis acht C-Atomen je Kohlenwasserstoffrest, Carboxyl, Sulfonsäureester oder Sulfonamid tragen können.

Die Verbindungen der Formel I sind farblose bis rote Substanzen, die, insbesondere in organischen Lösungsmitteln, eine starke blaue bis grüne Fluoreszenz zeigen. Bei den farblosen bis schwach gelben heterocyclisch substituierten Vertretern dieser Verbindungsklasse ist der Farbton vom pH abhängig. Aufgrund dieser Eigenschaften können sie in einer Vielzahl technischer Bereiche, beispielsweise als optische Aufheller, Farbstoffe, Farbbildner für Kopierverfahren oder zur Herstellung von Druckpasten verwendet werden.

509826/1009

1147/73

- 2 -

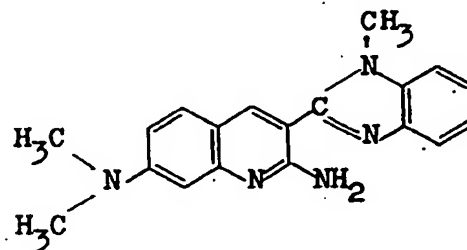
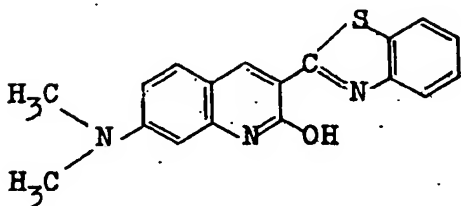
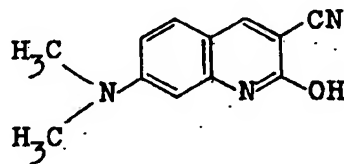
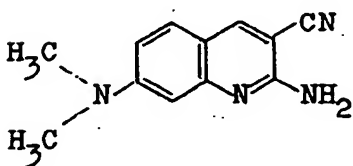
2363459

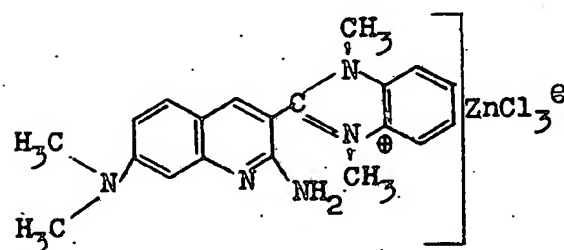
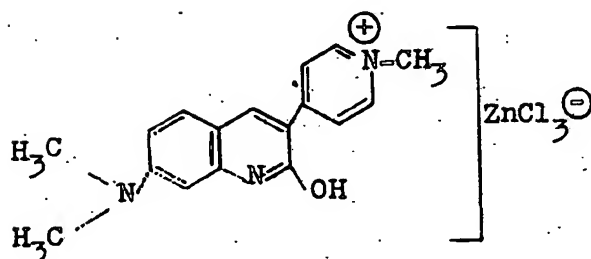
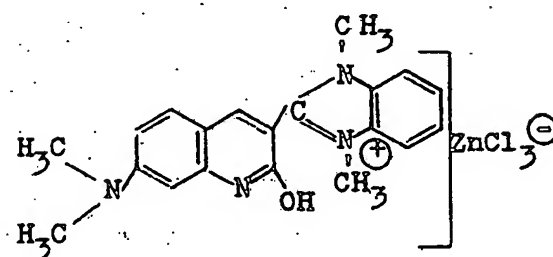
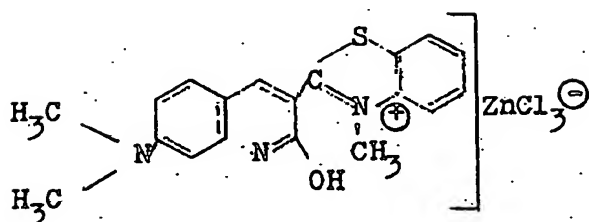
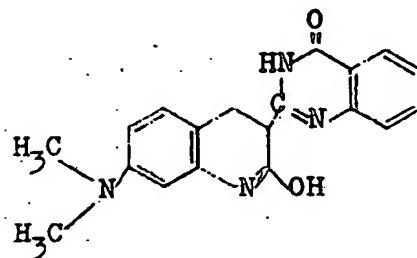
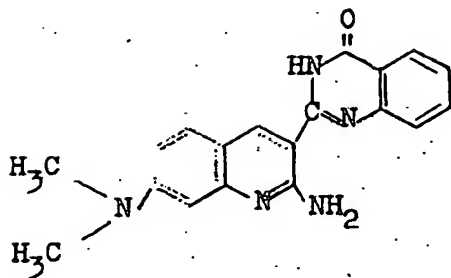
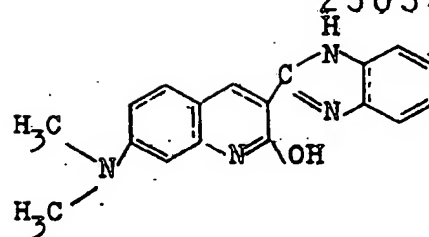
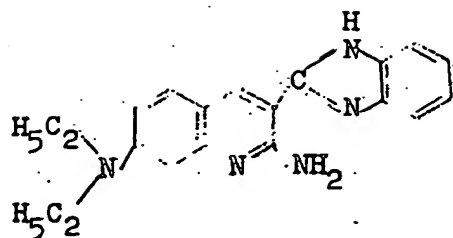
Bevorzugte Reste für R^1 und R^2 sind im einzelnen Methyl, Äthyl, n-Propyl, Cyclohexyl, Chloräthyl, Hydroxyäthyl, 2-Methoxyäthyl, Phenyl und Benzyl und unter diesen insbesondere Methyl und Äthyl. Für den Fall, daß R^1 und R^2 miteinander zu einem Ring verbunden sind, sind der Pyrrolidin-, der Piperidin- und der Morpholinring bevorzugt.

Unter den Resten für R^3 sind die Cyangruppe und die heterocyclischen Reste besonders bevorzugt. Als Carbonester- und Carbonamidgruppen kommen für R^3 im einzelnen beispielsweise in Betracht: Carbonsäuremethylester, Carbonsäureäthylester, Carbonsäure-1-butylester, Carbonsäure-n-hexylester, Carbonsäureamid, Carbonsäuremethamid, Carbonsäureäthylamid, Carbonsäureanilid, Carbonsäure-p-toluidid.

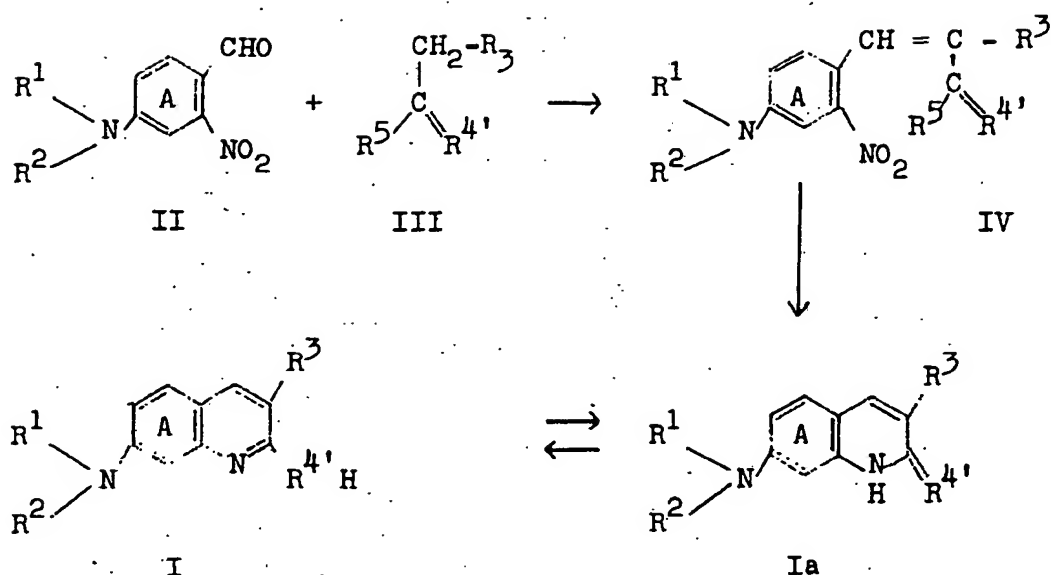
Als heterocyclische Reste für R^3 sind beispielsweise zu nennen: Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Thiazol, Oxazol, 1,2,4-Triazol, 1,3,4-Thiadiazol, Benzimidazol, Benzthiazol, Benzoxazol, Pyridin, Chinolin, Pyrimidin, Chinazolin und Chinoxalin. Zur Quaternisierung des Stickstoffs im Rest R^3 kommen vor allem Alkyl mit ein bis vier C-Atomen und Benzyl in Betracht. Bevorzugte weitere Substituenten für den aromatischen Ring A sind im einzelnen Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor und Brom.

Von besonderer technischer Bedeutung sind die Verbindungen der Formeln





Die Chinolinverbindungen der Formel I können durch Umsetzung von o-Nitrobenzaldehyden der Formel II mit methylenaktiven Verbindungen der Formel III und Reduktion der Reaktionsprodukte hergestellt werden. Die Reaktion läuft über Verbindungen der Formel IV nach folgendem Schema ab:



Dabei bedeutet R^{4'} Sauerstoff oder eine NH-Gruppe,
 R⁵ steht für NH₂, OH oder O-Alkyl.
 R^{4'} und R⁵ können auch zusammen für Stickstoff stehen.
 Die Formel Ia stellt die zuden Chinolinverbindungen der Formel I
 tautomeren Chinolonverbindungen dar.

Die Nitrobenzaldehyde der Formel II können ausden entsprechenden
 m-Nitrodialkylaminen gewonnen werden.

Als Aldehyde seien im einzelnen beispielsweise genannt:
 2-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd, 2-Nitro-4-diäthylamino-
 benzaldehyd, 2-Nitro-4-N-methyl-N-ß-chloräthylamino-benzalde-
 hyd, 2-Nitro-4-dimethylamino-benzal-p-toluidin und 2-Nitro-
 4-dimethylamino-benzaldehydoxim.

Als methylenaktive Verbindungen der Formel III kommen z.B. in
 Betracht: Malonsäuredinitril, Cyanacetamid, Malonsäurediäthyl-
 ester und Cyanessigsäureäthylester. Methylenaktive Verbindungen,
 die zu Verbindungen der Formel I mit R³ = heterocyclischem Rest
 führen, sind z.B. 2-Cyanmethylchinazolon-(4), 2-Cyanmethylbenz-
 imidazol, 2-Cyanmethyl-1-methylbenzimidazol, Benzimidazolyl-2-
 essigsäureäthylester, Benzthiazolyl-2-essigsäureamid, 2-Cyan-
 methylbenzthiazol, 4-Pyridyl-thioacetmorpholid, 2-Cyanmethyl-
 pyridin, Benzimidazolyl-2-essigsäureäthyl ster, N-Methylbenz-
 imidazolyl-2- ssigsäuremethylest r.

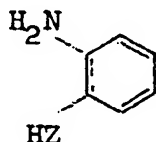
Die Knoevenagel-Kondensation der o-Nitrobenzaldehyd der Formel II mit den methylenaktiven Verbindungen der Formel III zu den Verbindungen der Formel IV kann nach den in "Organic Reactions" (1942), 1, Seiten 210 bis 266 und (1967), 15, Seiten 204 bis 599 und in "Organikum" (1968), Seiten 444 bis 447 beschriebenen Methoden durchgeführt werden. Die erhaltenen, kristallinen, orange bis tief rot gefärbten Verbindungen der Formel IV lassen sich nach den in "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie" Band XI (1957), 1, Seiten 361 bis 490 beschriebenen Methoden reduzieren, wobei die entstehenden Amine sofort unter Ringschluss in die Chinolinverbindungen der Formel Ia übergehen.

Eine alternative Herstellungsweise für die Verbindungen der Formel I besteht darin, daß man die o-Nitrobenzaldehyde der Formel II oder Derivate von ihnen, bei denen die Aldehydfunktion geschützt ist - z.B. durch NOH, N-Alkyl oder N-Aryl - zunächst zu Aminobenzaldehyden reduziert und diese dann mit einer methylenaktiven Verbindung der Formel III unter gleichzeitigem Ringschluss zu den Verbindungen der Formel Ia kondensiert. Entsprechende Aminobenzaldehyde sind z.B. 2-Amino-4-dimethylamino-benzaldehyd, 2-Amino-4-diäthylaminobenzaldehyd, 2-Amino-4-diäthylamino-benzal-p-toluidin, 2-Amino-4-dimethylamino-benzal-n-butylamin.

Als Reduktionsmittel für diese Reaktion werden zweckmäßigerweise solche verwendet, die in neutralem bis alkalischem Bereich wirksam sind wie Eisen(II)-hydroxid, Natriumsulfid und Natriumdisulfid. Der Ringschluss mit der methylenaktiven Verbindung wird z.B. in der Schmelze der Komponenten oder unter Zusatz eines Verdünnungsmittels wie Essigsäure, entsprechende Alkohole, Äthylenglykol, Trichlorbenzol, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen von 20 bis 250°C durchgeführt. Die gegebenenfalls eingeführte Schutzgruppe für die Aldehydfunktion wird während der Reaktion der o-Aminobenzaldehyde abgespalten.

Die Verbindungen der Formel I mit R^3 in der Bedeutung eines stickstoffhaltigen heterocyclischen Restes lassen sich auch aus den Verbindungen der Formel I mit R^3 in der Bedeutung von Cyan, Car-

bonester oder Carbonamid durch Umsetzung mit in ortho-Stellung substituierten aromatischen Aminen der Formel



gewinnen. Dabei kommen als orthoständige Substituenten HZ z.B. die folgenden Gruppen in Betracht: OH, SH, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl, CONH₂, CONH-Alkyl. Geeignete o-substituierte aromatische Amine sind im einzelnen z.B. o-Phenylendiamin, N-Methyl-o-phenylendiamin, o-Aminothiophenol, o-Aminophenol, 4-Methyl-o-phenylendiamin, 4-Methoxy-o-phenylendiamin, 4-Chlor-o-phenylendiamin, 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin, Anthranilamid, o-Aminobenzoessäure-N-methylamid.

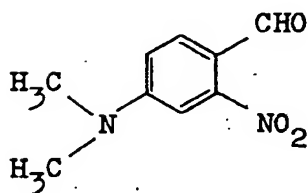
Besonders vorteilhaft werden die Komponenten bei Temperaturen von über 100°C in der Schmelze in Substanz oder in Gegenwart eines entsprechend hochsiedenden inerten Lösungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz von geeigneten Katalysatoren, wie Borsäure, oder auch in einer Phosphorsäure- oder Polyphosphorsäureschmelze umgesetzt.

Die Chinolinverbindungen der Formel I mit R³ in der Bedeutung eines stickstoffhaltigen, heterocyclischen Restes können in an sich bekannter Weise durch Alkylierung z.B. mit Estern niederer aliphatischer oder araliphatischer Alkohole mit starken Säuren, wie Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, p-Toluolsulfonsäuremethylester, Methyljodid, Benzylchlorid, in die quartären, löslichen Farbsalzen überführt werden, wobei man zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20 bis 160°C und gegebenenfalls in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel arbeitet. Alternativ kann man zur Herstellung dieser quartären Salze in an sich bekannter Weise (vgl. DT-OS 2 142 411) auch zunächst die heterocyclische substituiert methylenaktive Komponente alkyliren und dann mit einem Amino-benzaldehyd, z.B. in dem der virstehend genannt, kondensieren.

In den folgenden Ausführungsbeispielen wird die Herstellung der

erfindungsgemäßen Chinolinverbindungen im einzelnen noch näher erläutert. Die angegebenen Teil und Prozente beziehen sich auf das Gewicht. Raumteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie das Liter zum Kilogramm.

Beispiel 1



2-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd

Zu einer Lösung aus 498 Teilen m-Nitrodimethylanilin in 1800 Raumteilen Dimethylformamid werden bei Raumtemperatur 720 Teile Phosphoroxychlorid getropft. Danach wird innerhalb einer Stunde auf 75 bis 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur 6 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in Eiswasser gegossen und mit Natriumacetatlösung abgestumpft. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 385 Teile Aldehyd in Form langer gelboranger Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 116°C.

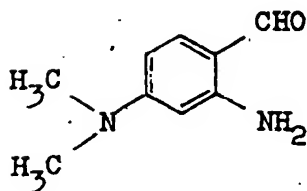
Analyse: $C_9H_{10}N_2O_3$

Ber.: C 55,66 H 5,19 N 14,43

Gef.: 56,0 5,3 14,9

Die Struktur wird weiterhin durch IR- und NMR-Spektrum bestätigt.

Beispiel 2



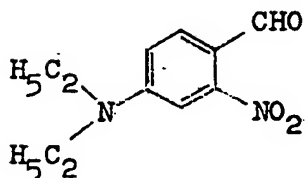
2-Amino-4-dimethylamino-benzaldehyd

9,7 Teile des Nitroaldehyds aus Beispiel 1 werden in heiß m 50 %-igen Äthanol gelöst und zu einer siedenden Lösung von 100 Teilen Eisen-II-sulfatheptahydrat in 500 Raumteilen Wasser gegossen. Danach wird 1 Minute gekocht. Unter gutem Rühren werden nun 130 Raumteile konz. Ammoniak in 10 Raumteileportionen im Abstand von 30 bis 40 Sekunden zugegeben. Es wird weitere 10 Minuten am Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Der Filterrückstand wird mit 500 Raumteilen heißes Wasser gewaschen. Der aus dem erkalteten Filtrat kristallisierende Aldehyd wird abgesaugt, getrocknet und aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 6 Teile farblose Blättchen, Schmelzpunkt 83 bis 85°C.

Analyse: $C_9H_{12}N_2O$

Ber.:	C	65,83	H	7,37	O	9,74	N	17,06
Gef.:		66,0		7,5		9,9		17,0

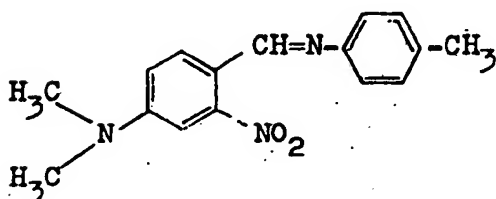
Beispiel 3



2-Nitro-4-diäthylaminobenzaldehyd

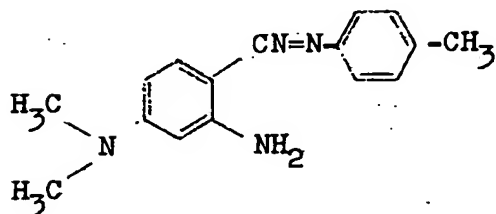
In eine Mischung aus 48 Teilen Phosphoroxichlorid in 120 Teilen Dimethylformamid werden 38 Teile m-Nitro-diäthylanilin eingetragen. Nach 6-stündigem Rühren bei 60°C wird in Eiswasser gegossen, abgestumpft, und der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 12 Teile 2-Nitro-4-diäthylaminobenzaldehyd vom Schmelzpunkt 75 bis 77°C.

Beispiel 4



2-Nitro-4-dimethylaminobenzal-p-toluidin

194 Teile des Aldehyds aus Beispiel 1 werden in Äthanol h 18 gelöst und nach Zugabe von 115 Teilen p-Toluidin und 5 Tropfen konz. Salzsäure eine Stunde gekocht. Das nach dem Erkalten auskristallisierende rote Azomethin wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 255 Teile, Schmelzpunkt 114 bis 116°C. Analog erhält man aus dem Aldehyd des Beispiels 3 die Schiff'sche Base, die bei 65 bis 66°C schmilzt, in 86 %-iger Ausbeute.

Beispiel 52-Amino-4-dimethylaminobenzal-p-toluidin

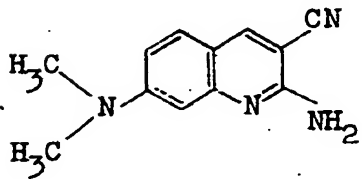
28 Teile des Nitroazins aus Beispiel 4 werden in 400 Raumteilen siedendem Äthanol gelöst und mit einer heißen Mischung aus 46 Teilen Natriumsulfid in 46 Raumteilen Wasser/Äthanol 1 : 1 versetzt. Nach kurzer Zeit hellt sich die rote Lösung auf und gelbe Kristalle fallen aus, die abgesaugt und mit Wasser und Äthanol gewaschen werden. Man erhält 12 Teile schwach gelbe Nadelchen, die bei 167 bis 168°C schmelzen.

Analyse: $C_{16}H_{19}N_3$

Ber.: C 75,85 H 7,56 N 16,59

Gef.: 75,7 7,9 16,6

Analog erhält man aus 2-Nitro-4-diäthylaminobenzal-p-toluidin das Amin vom Schmelzpunkt 124 bis 127°C in 40 %-iger Ausbeute.

Beispiel 6

2-Amino-3-cyan-7-dimethylaminochinolin

12,6 Teile 2-Amino-4-dimethylaminobenzal-p-toluidin werden in 250 Raumteilen Äthanol heiß gelöst, mit 7 Teilen Malodinitril und mit 10 Teilen Eisessig und 1 Teil Piperidin versetzt. Es wird solange gekocht, bis die Lösung rein gelb ist, danach abgekühlt und abgesaugt. Der Niederschlag wird mit Ammoniakwasser verrieben und aus Äthylenglykolmonomethyläther umkristallisiert. Ausbeute 4,5 Teile schwach gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 241 bis 243°C.

Analyse: $C_{12}H_{12}N_4$

Ber.: C 67,9 H 5,7 N 26,4

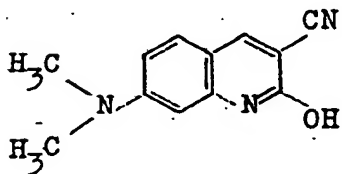
Gef.: . 67,9 5,6 26,6

Zu derselben Verbindung gelangt man, wenn man 2-Nitro-4-dimethylamino-~~o~~-cyanzimtsäurenitril (Schmelzpunkt 149°C, aus dem Aldehyd des Beispiels 1 und Malodinitril in Äthanol unter Piperidinacetat-Katalyse in 82 %-iger Ausbeute hergestellt) mit Eisen in Eisessig reduktiv cyclisiert.

Ebenfalls wird die obige Verbindung aus dem Aminoaldehyd des Beispiels 2 durch Kondensation mit Malodinitril in Eisessig hergestellt, Schmelzpunkt 238°C.

Die verdünnte farblose Lösung der Substanz fluoresziert intensiv blau am Tageslicht und hellt Synthesefasern optisch auf.

Beispiel 7

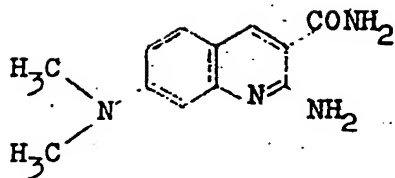


3-Cyan-7-dimethylaminochinolon-(2)

13 Teile 2-Amino-4-dimethylaminobenzal-p-toluidin werden mit 50 Raumteilen Cyanessigsäureäthylester 3 Stunden bei 160°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit Äthanol verdünnt und abgesaugt. Es werden 10 Teile schwach gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 328 bis 334°C erhalten. Die Struktur des Nitrils wird durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum bestätigt.

Die Substanz hellt Synthesefasern optisch auf.

Beispiel 8

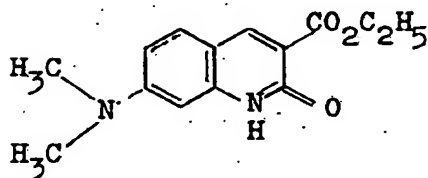


2-Amino-7-dimethylaminochinolin-3-carbonsäureamid

4,2 Teile Cyanacetamid und 12,6 Teile des Azins aus Beispiel 5 werden in Eisessig gelöst und 30 Minuten am Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Ammoniakwasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 2 Teile, Schmelzpunkt 260 bis 261°C.

Die Verbindung eignet sich zum Aufhellen von Synthesefasern.

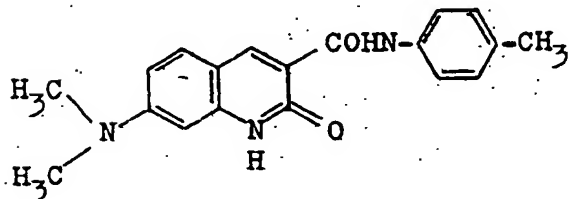
Beispiel 9



3-Carboäthoxy-7-dimethylaminochinolon-(2)

12,6 Teile des Azins aus Beispiel 5 werden in 50 Teile siedenden Malonsäurediäthylester eingetragen, 8 Stunden am Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen mit Äthanol verdünnt und abgesaugt. Man erhält 7,5 Teile des obigen Esters vom Schmelzpunkt 238 bis 240°C. Die Substanz löst sich in Dioxan mit starker blauer Fluoreszenz und hellt synthetische Fasermaterialien auf.

Beispiel 10



ORIGINAL INSPECTED

2363459

12,6 Teile des Azins aus Beispiel 5 werden mit 8 Teilen Malonsäurediäthylester und 5 Tropfen Piperidin 6 Stunden bei 150°C belassen. Nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid werden 3 Teile farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 350°C erhalten.

Analyse: $C_{19}H_{19}N_3O_2$

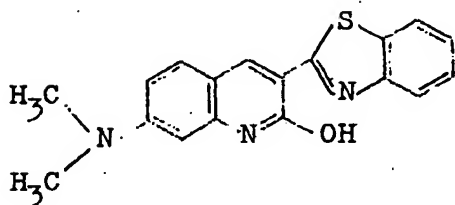
Ber.: C 71,01 H 5,96 O 9,96 N 13,08

Gef.: 70,8 5,7 10,2 13,3

Äquivalenzgewicht durch Perchlorsäuretitration

Ber. 321, Gef. 319

Beispiel 11



7-Dimethylamino-3-benzthiazolyl-(2)-chinolon-(2)

55 Teile α -(Benzthiazolyl-2')-8-(2'-nitro-4'-dimethylaminophenyl)-acrylamid werden in 500 Raumteilen halbkonzentrierter Salzsäure bei 90°C unter Rühren mit 70 Teilen Zinkstaub in 2 Stunden portionsweise versetzt. Das ausgefallene schwerlösliche Zinkdoppelsalz wird zusammen mit nicht verbrauchtem Zink bei 60°C abgesaugt und mit wenig Aceton gewaschen. Anschließend wird in Dimethylformamid heiß gelöst, filtriert, mit Ammoniak alkalisch gestellt und abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid werden lange gelbe Nadeln erhalten, die bei 348 bis 349°C schmelzen.

Analyse: Ber. N 13,08 S 9,96

Gef. 13,1 9,9

Die Verbindung färbt Synthesefasern brillant gelb an. Das eingesetzte Acrylsäureamid wird folgendermaßen hergestellt:

97 Teile 2-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd werden mit 96 Teil n Benzthiazolyl-2-essigsäureamid in Äthanol gelöst und mit 15 Teilen Eisessig und 9 Teil n Piperidin versetzt. Nach 1-stündig m

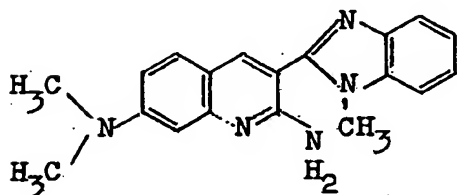
Kochen wird in der Kälte abg. saugt.

2363459

Ausbeute 113 Teile, Schmelzpunkt 149 bis 152°C.

Zu dem selben Fluoreszenzfarbstoff gelangt man auf folgendem Wege:
9 Teile des Nitrils aus Beispiel 7 werden mit 7 Teilen o-Amino-
thiophenol in 100 Teilen Polyphosphorsäure 6 Stunden bei 150°C
gerührt. Nach dem Abkühlen auf 100°C werden 300 Teile Wasser zu-
getropft und mit Ammoniak auf pH 8 gestellt. Der ausgefallene
Niederschlag wird abgesaugt und aus Dimethylformamid umkristalli-
siert. Die Ausbeute beträgt 10 Teile. Die Identität mit der
obigen Verbindung wurde durch Dünnschichtchromatogramme und
Schmelzpunkt festgestellt.

Beispiel 12



2-Amino-3-(1-methylbenzimidazolyl)-(2)-7-dimethylaminochinolin

34 Teile α -(1'-Methylbenzimidazolyl-2')- β -(2'-nitro-4'-dimethyl-
aminophenyl)-acrylsäurenitril werden, in Dimethylformamid gelöst,
bei 60°C in Gegenwart von Raney-Nickel bis zur Beendigung der
Wasserstoffaufnahme hydriert. Der Hydrieransatz wird mit 2n-Salzsäure
versetzt, filtriert und mit wässriger Natriumacetat-Lösung
auf pH 3 bis 4 gebracht. Dabei kristallisiert die obige Verbin-
dung als gelbes Hydrochlorid aus (Schmelzpunkt 223 bis 229°C,
Ausbeute 21 Teile). Dieses Salz färbt Polyacrylnitril in leuch-
tend gelben Tönen an. Wird die wässrige Lösung des Hydrochlorids
mit Ammoniak schwach alkalisch gestellt, so fällt die Base aus,
die nach dem Umkristallisieren aus Äthylenglykolmonomethyläther
bei 247 bis 251°C schmilzt.

Analyse: $C_{19}H_{19}N_5$

Ber.: C 71,9 H 6,03 N 22,07

Gef.: 71,6 6,2 22,2

ORIGINAL INSPECTED

23 63459

Die Verbindung löst sich in Alkohol farblos mit starker blauer Fluoreszenz. Sie eignet sich zum optischen Aufhellen von Synthesefasern. In gelben grün fluoreszierenden Tönen färbt eine Lösung der Substanz in Essigsäure Textilfasern aus Polyacrylnitril an.

Wird die Lösung des Chinolinderivates in Toluol in Mikrokapseln eingeschlossen und auf die Oberfläche von Papier als Beschichtung aufgebracht, so erhält man beim Beschriften auf einer sauren Nehmerseite eine gelbe Färbung. Das oben eingesetzte Acrylnitril-derivat wurde folgendermaßen hergestellt.

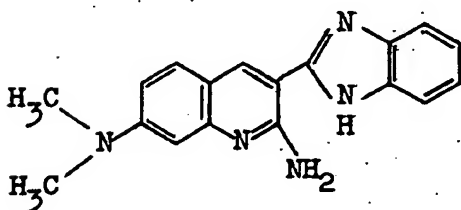
58 Teile 2-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd werden in Äthanol heiß gelöst, mit 51 Teilen 1-Methyl-2-cyanmethylbenzimidazol und 5 Teilen Piperidin versetzt. Nach 2-stündigem Kochen kristallisieren nach dem Abkühlen 95 Teile rote Nadeln, die bei 192°C schmelzen.

Analyse: $C_{19}H_{17}N_5O_2$

Ber.: C 65,7 H 4,93 O 9,21 N 20,16

Gef.: 65,8 5,0 9,6 20,1

Beispiel 13



12,6 Teile des Azins aus Beispiel 5 werden in Eisessig bei Raumtemperatur gelöst und mit 7,9 Teilen 2-Cyanmethylbenzimidazol versetzt. Aus der anfangs roten Lösung scheidet sich nach dem Rühren über Nacht ein gelber Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Ammoniakwasser gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid werden 13 Teile gelblicher Kristalle erhalten, die bei 326 bis 330°C schmelzen.

Die Substanz färbt Polyacrylnitril aus saurem Bad in leuchtend gelben Farbtönen.

2863459

Die Chinolinverbindung kann auch nach folgendem Verfahren hergestellt werden:

44 Teile Natriumdithionit werden in Wasser bei 50°C gelöst und zu einer 100°C heißen Lösung von 16 Teilen α -(Benzimidazolyl-2') β -(2'-nitro-4'-dimethylaminophenyl)-acrylnitril in Dimethylformamid getropft. Anschließend wird 3 Stunden bei 100°C gerührt, mit 200 Raumteilen 2n-Schwefelsäure versetzt und 1 Stunde bei 60°C gerührt. Nach dem Erkalten wird mit Ammoniak schwach alkalisch gestellt und abgesaugt.

Ausbeute 6 Teile, Schmelzpunkt 330 bis 332°C.

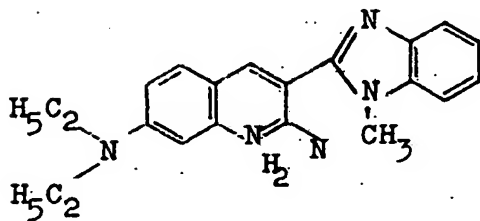
Analyse: $C_{18}H_{17}N_5$

Ber.: C 71,26 H 5,6 N 23,09

Gef.: 70,6 5,6 23,0

Das benötigte Acrylnitrilderivat wurde analog Beispiel 12 in Äthylenglycolmonomethyläther hergestellt. Schmelzpunkt 269 bis 271°C, N ber. 21,02, N gef. 21,2

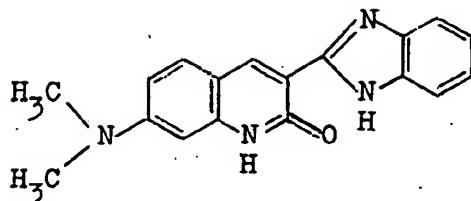
Beispiel 14



2-Amino-3-(1-methylbenzimidazolyl)-(2,7-diäthylamino)chinolin

14 Teile 2-Amino-4-diäthylaminobenzal-p-toluidin werden analog Beispiel 13 mit 8,5 Teilen 1-Methyl-2-cyanmethylbenzimidazol in Eisessig umgesetzt. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol werden 4 Teile vom Schmelzpunkt 195 bis 198°C erhalten. In Essigsäure gelöst, färbt die Substanz Polyacrylnitril in leuchtend gelben Tönen.

Beispiel 15



3-Benzimidazolyl-2/7-dimethylamino-chinolon-(2)

12,6 Teile des Azomethins aus Beispiel 5 werden mit 10,2 Teilen Benzimidazolyl-2-essigsäureäthylester vorsichtig verschmolzen. Die schnell erstarrende Schmelze wird aus Dimethylformamid umkristallisiert, wobei lange, schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt über 350°C erhalten werden.

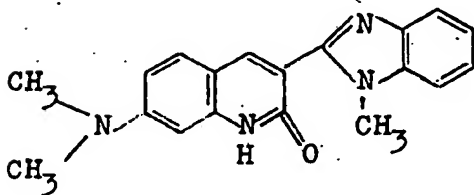
Analyse: $C_{18}H_{16}N_4O$

Ber.: C 71,03 H 5,3 O 5,26 N 18,41

Gef.: 71,1 5,1 5,6 18,5

Die Substanz fluoresziert in verdünnter Lösung intensiv blau am Tageslicht. Sie färbt Polyacrylnitril aus saurem Bad brillant gelb an.

Beispiel 16



3/1-Methylbenzimidazolyl-2/7-dimethylamino-chinolon-(2)

25 Teile des Azomethins aus Beispiel 5 werden mit 12 Teilen 1-Methylbenzimidazolyl-2-essigsäureäthylester in 50 Raumteil n N-Methylpyrrolidon bis zur vollständigen Umsetzung gekocht. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Man erhält 23 Teile der obigen Verbindung, die bei 305 bis 307°C schmilzt.